

F2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-279761

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
C23C 16/38		C23C 16/38	
C01B 31/36		C01B 31/36	Z
H01L 21/205		H01L 21/205	
21/68		21/68	N
// H01L 21/3065		21/302	B
		審査請求 未請求 請求項の数 2	OL (全4頁)

(21) 出願番号	特願平10-87582	(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(22) 出願日	平成10年(1998)3月31日	(72) 発明者	越田 充彦 鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(54) 【発明の名称】耐食性部材

(57) 【要約】

【課題】パーティクルが発生されず、優れた耐食性を達成した耐食性部材を提供する。

【解決手段】基体の表面に密度2.40 g/cm³以上、表面粗さRa 0.6 μm以下の炭化硼素膜を被覆した耐食性部材。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】基体の表面に密度 2.40 g/cm^3 以上、表面粗さ $Ra 0.6 \mu\text{m}$ 以下の炭化硼素膜を被覆したことを特徴とする耐食性部材。

【請求項 2】前記炭化硼素膜中の珪素、アルミニウムおよび鉄の少なくとも 1 種の元素が合計して 3100 ppm 以下（0 を含む）であることを特徴とする請求項 1 記載の耐食性部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素系や塩素系などの腐食性ガス、あるいはフッ素系や塩素系プラズマに対し優れた耐食性をもつ耐食性部材に関するものであり、このような耐食性部材は、たとえば半導体製造用装置のスペーサリング、内壁部材または被処理物を支持する支持体、さらに他の各種半導体製造用治具に使用される。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子などの高集積回路素子の製造に使用されるドライプロセスやプラズマコーティング等のプラズマ技術が使用されているが、半導体製造におけるプラズマプロセスとしては、フッ素系等のハロゲン系ガスがエッチングやクリーニングに利用されている。

【0003】これらのガスと接触する部材には、高い耐食性が要求され、そのためにガラスや石英、ステンレスやモネル等の金属が多用されている。

【0004】一方、半導体製造装置におけるウェハ支持固定用のサセプタ材には、アルミナ焼結体、サファイア、窒化アルミニウム（ AlN ）焼結体、またはこれらを CVD 法等により表面被覆したもの、さらには炭化珪素（ SiC ）焼結体に対し CVD 法でもって SiC 膜を被覆したものも使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のガラスや石英からなる部材では、プラズマ中において、耐食性が不十分であり、そのために消耗が激しく、とくにフッ素系や塩素系のプラズマにさらされるとエッチングされ、表面性状が劣化するという問題点がある。

【0006】また、ステンレスなどの金属部材においても、耐食性が不十分であり、長期間にわたって使用することがむずかしく、さらに半導体製造において、その製造装置自体に、あるいはウエハにも不良が発生する原因となっていた。さらにアルミナ焼結体や AlN 焼結体からなる部材では、上記の材料と比べフッ素系ガスに対する耐食性に優れるが、高温下のプラズマにさらされると、腐食が徐々に進行し、これにより、焼結体の表面から結晶粒子が脱粒していた。

【0007】このようにパーティクルの発生も問題になっているが、このパーティクルはイオン衝撃などの物理

的な作用により発生したり、あるいは化学的な気相反応で生成して、ゴミとなり、真空容器内の各部材に悪影響を及ぼしている。すなわち、半導体製造装置において、半導体の高集積化、プロセスのさらなるクリーン化に伴い、かかるパーティクルによってメタル配線の断線、パターン欠陥等が発生し、これによって素子特性の劣化や歩留り低下を引き起こしていた。

【0008】上記問題点を解決するために、フッ素・塩素系プラズマに対し安定な周期律表第 3 a 族元素を主成分とする材料でもって耐食性部材となすことが提案されている（特開平 9-295863 号）。

【0009】しかしながら、このような耐食性部材においても、いまだ満足し得る程度の耐食性が達成されず、その表面に形成されたハロゲン化物の脱落や気相反応によってパーティクルが発生していた。

【0010】本発明者は上記事情に鑑みフッ素系や塩素系の腐食ガスあるいはプラズマに対し、半導体の性能を損ねるような元素（ Cr 、 Fe 、 Zn 、 Na 、 K 、 Ni 、 Cu 、 Li 、 Na ）を含まず、かつパーティクルを発生しない高耐食性材料について、鋭意研究を重ねた結果、炭化硼素膜であれば、製造上容易に緻密化でき、フッ素や塩素と反応した場合においても、蒸気圧の高い反応物が生成されることで固体にならず、また、パーティクルが発生しないでガスとして系外に放出され、しかも、フッ素系および塩素系腐食ガスあるいはプラズマとは反応しにくいために耐食性にも優れるということを見出した。

【0011】したがって本発明は上記知見に基づいて完成されたものであり、その目的はパーティクルが発生せず、優れた耐食性を達成した長期信頼性の耐食性部材を提供することにある。

【0012】また、本発明の他の目的はフッ素系および塩素系腐食ガスあるいはプラズマと反応しないことによりパーティクルの発生を防止する半導体製造用耐食性部材を提供することにある。

【0013】

【問題点を解決するための手段】本発明の耐食性部材は、基体の表面に密度を 2.40 g/cm^3 以上、表面粗さ $Ra 0.6 \mu\text{m}$ 以下の炭化硼素膜を被覆したことを特徴とする。

【0014】また、本発明の他の耐食性部材は、上記炭化硼素膜中の珪素、アルミニウムおよび鉄の少なくとも 1 種の元素が合計して 3100 ppm 以下（0 を含む）であることを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の耐食性部材は、基体表面に上記構成の炭化硼素膜を被覆したものであって、これによってフッ素系または塩素系等のハロゲン系腐食ガス、ならびにこのガス雰囲気中にマイクロ波や高周波電圧を導入することで、プラズマ化されるが、このようなブ

ラズマであっても優れた耐腐食性が達成される。フッ素系ガスには SF_6 、 CF_4 、 CHF_3 、 ClF_3 、 HF 等があり、塩素系ガスには Cl_2 、 BCl_3 、 HCl 等がある。

【0016】上記基体は炭化硼素焼結体、 AlN 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 SiC などのセラミック焼結体、サメット、もしくはグラファイトにより構成する。

【0017】上記炭化硼素膜については、低密度になると気孔が多くなり、そのために腐食ガスやプラズマとの接触面積が増加し、消耗が速くなるので、密度が 2.40 g/cm^3 以上、好適には 2.45 g/cm^3 以上に高密度にするとよい。

【0018】また、膜の構成成分として炭化硼素を96重量%以上、好適には98重量%以上にすると緻密体となり、密度が 2.40 g/cm^3 以上が達成される。このように炭化硼素を96重量%以上にするためには、遊離炭素、遊離硼素が含まないようにするのがよく、さらにその他の不純物も含有させないのがよい。

【0019】このような炭化硼素膜を成膜形成するには、公知の成膜技術、たとえばCVD法を用いればよく、その場合にはベンゼン(C_6H_6)と三塩化硼素(BCl_3)との混合ガスを出発原料ガスにして、約 $1050\sim 1100^\circ\text{C}$ の反応温度にて成膜形成する。

【0020】また、炭化硼素膜の厚みは $0.5\mu\text{m}$ 以上が望ましく、これによって耐食性を長期間にわたって維持することができる。

【0021】さらにまた、炭化硼素膜の表面粗さ R_a を $0.5\mu\text{m}$ 以下、好適には $0.2\mu\text{m}$ 以下にすると、パーティクルの発生が低減され、優れた耐食性が得られるという点でよい。 $0.5\mu\text{m}$ 以下の表面粗さ R_a は、上記基体の表面粗さ R_a を $0.5\mu\text{m}$ 以下にすることで得られる。

【0022】また、本発明によれば、炭化硼素膜の成膜工程における不純物について、鋭意研究に努めたところ、珪素、アルミニウムおよび鉄の各原子が耐食性を劣化させる要因であることを見出し、そこで、これらの合計量を 3100 ppm 以下、好適には 2000 ppm 以下にするとよい。この範囲にすると、フッ素系や塩素系プラズマに長時間さらされても、優れた耐食効果が得られる。なお、珪素、アルミニウムおよび鉄の各原子は炭化硼素膜をCVDコーティングした際に、チャンバ等各種半導体製造用治具からガス雰囲気中に浮遊し、これによって含有されると本発明者は考える。

【0023】

【実施例】(例1) まず、本発明の基体である炭化硼素焼結体を作製した。この炭化硼素焼結体は焼成温度 2200°C 、成形圧力 200 kgf/cm^2 によるホットプレスでもって作製した。

【0024】この基体表面にCVD法により炭化硼素膜を $1.0\mu\text{m}$ の厚みで形成した。このCVD法は硼素源

として三塩化硼素(BCl_3)、炭素源としてベンゼン(C_6H_6)を用いて、反応温度を 1100°C にして BCl_3 膜を成膜形成した。

【0025】そして、表1に示すとおり、炭化硼素膜の炭化硼素量と密度と表面粗さ(ただし、 Si 、 Al 、 Fe の不純物含有量は合計で 3100 ppm 以下である)を幾とおりにも変えて成膜形成し、試料No. 1~6を作製した。さらに上記基体に対し成膜しないものを試料No. 7とした。

【0026】

【表1】

No.	炭化硼素含有量(重量%)	炭化硼素膜の密度(g/cm^3)	炭化硼素膜の表面粗さ(μm)
1	96	2.45	0.5
2	98	2.45	0.5
3	96	2.47	0.5
4	96	2.45	0.2
※ 5	96	2.20	0.5
※ 6	96	2.45	0.7
※ 7	[炭化硼素膜の成膜形成なし]		

※印の試料No. は本発明の範囲外のものである。

【0027】これら各試料に対する評価をフッ素系プラズマと塩素系プラズマの双方でもっておこなったところ、表2に示すと通りの結果が得られた。

【0028】

【表2】

No.	フッ素系プラズマ		塩素系プラズマ	
	エッチングレート $\text{\AA}/\text{min}$	パーティクル	エッチングレート $\text{\AA}/\text{min}$	パーティクル
1	55	○	25	○
2	52	○	23	○
3	52	○	21	○
4	50	○	20	○
※ 5	105	×	95	×
※ 6	82	×	62	×
※ 7	110	×	90	×

※印の試料No. は本発明の範囲外のものである。

【0029】フッ素系プラズマによる評価であれば、各試料をRIE(Reactive Ion Etching)プラズマエッチング装置に入れ、ついで CF_4 ガスを 60 sccm の流量で、 Ar ガスを 60 sccm の流量で導入し、圧力 10 Pa 、RF出力 1 kW に設定し、3時間プラズマ照射することによってフッ素系プラズマとなし、これでもって室温にて評価し、エッチングレートとパーティクルの発生有無を調べた。

【0030】エッチングレートはテスト前後の重量変化を基にして、材質の比重と時間でもって算出し、 $\text{\AA}/\text{分}$ の単位であらわす。すなわち、エッチングレート $[\text{\AA}/\text{分}] = [(\text{エッチング前の試料の重量} - \text{エッチング後の試料の重量}) / \text{試料の比重}] / (\text{プラズマ照射面積} \times \text{プラズマ照射時間})$ である。

【0031】さらにパーティクルの発生状況を電子顕微鏡にて各試料の表面を観察し、表面への粒子の付着状況を観察した。○印はほとんどパーティクルが発生しなかった場合であり、×印はパーティクルが顕著に発生した場合である。

【0032】他方、塩素系プラズマによる評価であれば、各試料をR1Eプラズマエッチング装置に入れ、BC1、ガスを導入し（流量100sccm）、圧力4Pa、RF出力1.8kWのエッチング条件でもってプラズマ照射を3時間おこない、その塩素プラズマ中に室温にて評価し、エッチングレートとパーティクルとを同様に測定評価した。

【0033】表2に示す結果から明らかなとおり、本発

No.	不純物 (ppm)				フッ素系プラズマ		塩素系プラズマ	
	Si	Al	Fe	合計量	エッチングレート $\text{\AA}/\text{min}$	パーティクル	エッチングレート $\text{\AA}/\text{min}$	パーティクル
8	800	1000	1000	2800	5.2	○	2.2	○
9	1000	800	1000	2800	5.1	○	2.1	○
10	1000	1000	800	2800	5.3	○	2.3	○
※11	1200	1000	1000	3200	10.3	○	9.3	○
※12	1000	1200	1000	3200	10.7	○	9.6	○
※13	1000	1000	1200	3200	10.6	○	9.6	○

※印の試料No. は本発明の範囲外のものである。

【0037】こらら各試料に対する評価をフッ素系プラズマと塩素系プラズマの双方でもっておこなったところ、表3に示すとおりの結果が得られた。この結果から明らかなとおり、本発明の試料No. 8～10については、エッチングレートが低く、しかも、パーティクルが発生しなかった。これに対する試料No. 11～13ではパーティクルが発生しなかったが、エッチングレートが高くなった。

【0038】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、基体の表面に密度 2.40 g/cm^3 以上、表面粗さ $Ra 0.6 \mu\text{m}$ 以下の炭化硼素膜を被覆したことで、パーティクルが発生せず、優れた耐食性を達成した長期信頼性の耐食性部材が提供できた。

明の試料No. 1～4については、エッチングレートが低く、しかも、パーティクルが発生しなかった。

【0034】これに対し、試料No. 5では膜の密度が低く、試料No. 6では表面粗さが大きく、これにより、エッチングレートが高くなり、パーティクルが発生した。試料No. 7についても炭化硼素膜を成膜形成しないことで、エッチングレートが高くなり、パーティクルが発生した。

【0035】(例2)(例1)と同様に基体である炭化硼素焼結体の表面にCVD法により炭化硼素膜を形成するが、さらに表3に示すようにSi、Al、Feの不純物を混入させ、合計含有量を変えて試料No. 8～13を作製した。いずれの試料も炭化硼素膜の炭化硼素量を96重量%、密度を 2.45 g/cm^3 、表面粗さ Ra を $0.5 \mu\text{m}$ にして、その他は(例1)とまったく同じにして成膜形成した。

【0036】

【表3】

【0039】また、本発明によれば、フッ素系および塩素系の腐食ガスあるいはフッ素系・塩素系プラズマと反応せず、さらにパーティクルが発生しない半導体製造用耐食性部材（たとえばプラズマ処理装置の内壁部材や被処理物を支持する支持体などの治具部材）が得られ、その結果、半導体製造の歩留りが向上して、生産コストが低減でき、しかも、高品質かつ高信頼性の半導体素子が作製できた。

【0040】しかも、本発明の耐食性部材については、炭化硼素膜中に珪素、アルミニウムおよび鉄の少なくとも1種の元素を合計して3100ppm以下にしたことで、パーティクルが発生しなくなり、さらに優れた耐食性を達成できた。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-279761

(43)Date of publication of application : 12.10.1999

(51)Int.Cl.

C23C 16/38
C01B 31/36
H01L 21/205
H01L 21/68
// H01L 21/3065

(21)Application number : 10-087582

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 31.03.1998

(72)Inventor : KOSHIDA MICHIIKO

(54) CORROSION RESISTANT MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the corrosion resistant member of long term reliability achieving excellent corrosion resistance by covering a boron carbide film, in which a density is higher than a specified value and a surface roughness is less than a specified value, on a surface of a substrate so as not to generate a particle.

SOLUTION: This corrosion resistant member is made so that a surface of a substrate is covered with a boron carbide film having a density of $\geq 2.40\text{g/cm}^3$ and a surface roughness Ra of $\leq 0.6\text{ }\mu\text{m}$. The content of at least one of elements among boron, aluminum, iron in the boron carbide film is totally $\leq 3,100\text{ ppm}$ (including O). The corrosion resistant member, on the surface of which the boron carbide film of this constitution is covered is made plasmatic, under a fluorine group, a chlorine group, a halogen group corrosion gas, and by introducing a micro wave/high frequency voltage into the gas atmosphere, and excellent corrosion resistance can be attained under such plasma. Further, the substrate is constituted of a ceramic sintered body of boron carbide sintered body, AlN, Al₂O₃, Si₃N₄, SiC, etc., cermet and graphite.